



特許庁公報
2000年9月5日

特許庁長官 永 藤 英 雄

昭和48年9月5日

1. 発明の名称

ノルボルネンカルボン酸アミドおよび/またはイミド類の(式)複合体の製造方法

2. 発明者

神奈川県横浜市緑区青葉台2-27

藤本宿二(ほか4名)

3. 皓新出願人

東京都中央区京橋1丁目1番地
(417)日本合成ゴム株式会社
取締社長川崎東市



4. 代理人

〒106 東京都港区六本木7丁目57-12 607号室

電話 (408) 045-1番

(6406)弁理士 大野善夫

5. 添付書類の目録

- (1) 明細書 1通 (2) 図面 附圖1通
(3) 契約状 1通

⑩ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪ 特願昭 50-52197

⑫ 公開日 昭50(1975)5.9

⑬ 特願昭 48-99966

⑭ 出願日 昭48(1973)9.5

審査請求 未請求 (全9頁)

序内整理番号

6537 45

6518 4A

⑮ 日本分類

265M0
130G421.1

⑯ Int.Cl.

C08G 61/08

明細書

1. 発明の名称 ノルボルネンカルボン酸アミド および/または イミド類の(式)複合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

不活性基剤の存在または不存在下に、(1)5-ノルボルネン-2-カルボン酸アミド、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸ジアミド、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸イミドおよびこれらの置換体からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物、または(1)上記(1)とエステル基、ニトリル基、エステル化されたヒドロキシル基およびハロゲンからなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を有するノルボルネン類および環状オレフィン類からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物との混合物を、(2)W、N₂あるいはR₂の化合物から選ばれた少なくとも1種と(3)デミングの過酸化物から選ばれた少なくとも1種と(4)デミングの過酸化物IA、IB、IA、IBあるいは過酸元素

の化合物で、少なくとも1つの元素一炭素結合あるいは元素一水素結合を行するものから選ばれた少なくとも1種とを組合わせてなる触媒に接触させることを特徴とするノルボルネンカルボン酸アミドおよび/またはイミド類の(式)複合体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はアミド基またはイミド基によつて置換されたノルボルネン(ビンクロー[2,2,1]-ヘプテン)類の重合方法に関する。さらに詳しくは、5-ノルボルネン-2-カルボン酸アミド、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸ジアミド、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸イミドまたはこれららの置換体の複合体あるいは共重合体を製造するための新規な触媒に関するものである。

シクロヘンテン、シクロオクテン、ノルボルネンで代表される非極性環状オレフィン類は各種の触媒によつて開環重合することがよく知られている。この重合の触媒としては数多くの金属触媒が

般に非常に安価であり、工業的に使用する際にはより安価、かつ高活性な触媒の開発が望まれていた。

本発明者は、複数種触媒を行するシクロオレフィン類の重合を工業的規模において実施するための安価、高活性な触媒を開発すべく研究を行なつた結果、 W 、 Mo あるいは Re の化合物とある種の有機金属化合物との反応によって得られる触媒がノルボルネンカルボン酸のアミドあるいはイミド誘導体を重合することを見出した。さらにこの重合系にエステル基、ニトリル基、エスチル化されたヒドロキシル基またはハロゲンを置換基として有するノルボルネン類あるいは極性置換基を有しない環状オレフィンを添加したところ、両者の共重合体が得られることが明らかとなつた。本発明はこれらの知見に基づいて達成されたものである。

(2) 明

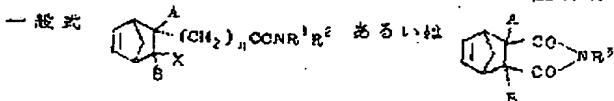
即ち本発明は、不活性触媒の存在または不存在下に、(1) 5-ノルボルネン-2-カルボン酸アミド、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸ジア

ミド、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸イミドおよびこれらの置換体からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物、または(1)上記(1)とエステル基、ニトリル基、エスチル化されたヒドロキシル基およびハロゲンからなる群から選ばれた少なくとも1種の置換基を有するノルボルネン類。および環状オレフィン類からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物との混合物を、(2) W 、 Mo あるいは Re の化合物から選ばれた少なくとも1種と(3) デミングの局触媒 Ia 、 IIa 、 Ib 、 IIb 、 IIIa あるいは IIIb 族元素の化合物で、少なくとも1つの元素-炭素結合あるいは元素-水素結合を有するものから選ばれた少なくとも1種とを組合わせてなる触媒に接触させることによつてノルボルネンカルボン酸アミドおよび/またはイミド類の重合体または共重合体を製造する方法である。

本発明の方法によれば、従来にはない新しい重合体を含むノルボルネンカルボン酸アミドあるいはイミドの重合体または共重合体が容易に製造される。

本発明の特徴を2、3挙げると、第一に本発明の方法で用いられる触媒は、従来ノルボルネンカルボン酸イミド類などの重合で用いられている貴金属触媒にくらべて安価であり、このことは工業的製造においては非常に有利である。第二には、本発明の方法によれば、用いる触媒成分や他の反応条件を変えることによつて $\text{cis}=\text{c}$ に富んだものから $\text{trans}=\text{c}$ に富んだものまで各種の重合体を生成する。かかる変化は、共重合体組成の変化と合わせて、重合体の性質を広い範囲でコントロールすることを可能にする。さらに本発明の方法は、反応時にアルコールや水を必要とせず、これらによるアミド基やイミド基の分解が起らないことも本発明の特徴の一つである。

本発明方法において使用するに適した单量体は、

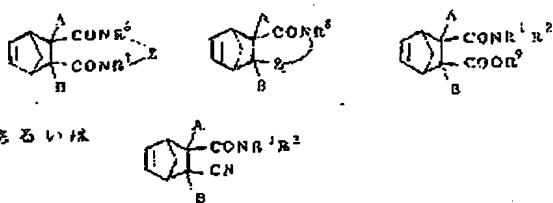


で表わされる化合物で、 R^1 、 R^2 、 R^3 は水素または炭素数が1から10までの炭化水素基で、この

炭化水素基は前項であつても不飽和であつてもよく、またアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基のいずれでもよいが、炭化水素基が特に好ましい。Xは水素または炭素数が1から10までの飽和アルキル基または $(CH_2)_mCONH^1R^2$ であるが、水素または飽和アルキル基が好ましい。

R¹、R²は水素または上記飽和または不飽和炭化水素基の一つであるが、炭化水素基が特に好ましく、R¹、R²、R³、R⁴は同じであつても異なるつていてもよい。A、Bは水素または炭素数が1から10までのアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基またはアリール基である。A、Bは同じであつても異なるつていてもよい。D、Eは0から10までの整数であるが、DまたはEが好ましく、D=0、E=0が特に好ましい。

具体的な例としては、5-ノルボルネン-2-カルボン酸アミド、N-メチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸アミド、N,N-ジメチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸アミド、N-ブエニル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸アミドなどが挙げられる。また一般式



あるいは

で表わされる化合物も使用することができる（R¹、R²は水素または炭化水素基、R³は炭化水素基、R⁴はアルキレン基）。

本発明方法によれば、場合によつて上記の单体と少くとも一つの結合可能な共聚单体との混合物を使用することによつて、これらの共聚合体を得ることも可能である。共聚合体として使用するに適した化合物の一つは、ノルボルネンカルボン酸エステル類、ノルボルネニトリル類またはその置換体であり、具体的な例としては5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸エチル、2-メチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、5-メチル-5-ノルボルネン-2-ニトリル、2-メチル-5-ノルボルネン-2-ニトリル、3-メチル-5-ノルボルネン-2-ニトリル、3-エチル-5-ノルボルネン-2-ニトリル、3-アブチル-5-ノルボルネン-2-ニトリル、2,3-ジメチル-5-ノルボルネン-2-ニトリル、3,3-ジメチル-5-ノルボルネン-2-ニトリル、5-ノルボルネン-2,3-ジニトリル、2-メチル-5-ノルボルネン-2,3-ジニトリルなどが挙げられる。またエスチル化されたヒドロキシル基をもつノルボルネン誘導体、例えば5-ノルボルネン-2-イルアセテート、2-メチル-5-ノルボルネン-2-イルアセテートなどや5-クロロ-2-ノルボルネンなどのハロゲン置換ノルボルネンも共聚合体として適している。これらのエステル基(-COOR)、エスチル化されたビ

ルボルネンアミド、N,N-ジシクロヘキシル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸アミド、N,N-ジメチル-2-メチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸アミド、N,N-ジエチル-3-フェニル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸アミド、5-ノルボルネン-2-カルボン酸シアミド、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸シアミド、N,N,N,N-テトラメチル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸シアミド、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸イミド、N-メチル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸イミド、N-エチル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸イミド、N-ブロピル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸イミド、N-オクタノル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸イミド、N-ジクロヘキシル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸イミド、N-ブエニル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸イミド、N-ヘキシル-2-メチル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸イミドなどが挙げられる。

シル、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸シメチル、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸シフェニル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸アリル、5-ノルボルネン-2-ニトリル、2-メチル-5-ノルボルネン-2-ニトリル、3-メチル-5-ノルボルネン-2-ニトリル、3-エチル-5-ノルボルネン-2-ニトリル、3-アブチル-5-ノルボルネン-2-ニトリル、2,3-ジメチル-5-ノルボルネン-2-ニトリル、3,3-ジメチル-5-ノルボルネン-2-ニトリル、5-ノルボルネン-2,3-ジニトリル、2-メチル-5-ノルボルネン-2,3-ジニトリルなどが挙げられる。またエスチル化されたヒドロキシル基をもつノルボルネン誘導体、例えば5-ノルボルネン-2-イルアセテート、2-メチル-5-ノルボルネン-2-イルアセテートなどや5-クロロ-2-ノルボルネンなどのハロゲン置換ノルボルネンも共聚合体として適している。これらのエステル基(-COOR)、エスチル化されたビ

ドロキシル基(-OCOR')、ニトリル基、ハロゲンはメチレン基などのアルキレン基を介してノルボルネン環に結合していてもよい。

共単量体として過している化合物の他のものは、極性置換基を含まない環状モノオレフィン類および非共役環状ポリオレフィン類である。具体的な例を挙げると、シクロブテン、シクロペセンタン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロドデセン、ノルボルネン、1,5-シクロオクタジエン、1,5,9-シクロドデカトリエン、シクロペンタジエン、シヒドロシクロペンタジエン、ノルボルナジエンなどである。

本発明においてアミド基またはイミド基を有するノルボルネンとこれと共重合可能な共単量体との使用割合は、特に制限はないが、通常100:0~5:95の範囲が適当である。

本発明の方法による(G)重合において使用される触媒は、前記(a)成分と(b)成分を反応させることによって得られる。

成分(a)として適当なW、MoあるいはReの化合

物またはVB族元素の化合物で少くとも一つの元素-候補結合を有するもの、例えば $\text{LiC}_2\text{H}_5\text{Li}$ 、 $n\text{-C}_5\text{H}_11\text{Na}$ 、 CH_3MgI 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ 、 CH_3MgBr 、 $n\text{-C}_5\text{H}_11\text{MgCl}$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgCl})_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Mg-Cl}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cd}$ 、 $\text{CeZn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{B}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{AlCl}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$ 、 $(iso\text{-C}_9\text{H}_9)_3\text{AlH}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlOC}_2\text{H}_5$ 、 $(iso\text{-C}_9\text{H}_9)_3\text{Al}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ 、 $(iso\text{-C}_9\text{H}_9)_4\text{Ba}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$ 、 $(n\text{-C}_6\text{H}_{11})_3\text{Al}$ 、 $(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{Al}$ あるいはこれらの混合物など、および元素-水素結合を有するもの。例えばLiH、NaH、CsH₂、B₂H₆、AlH₃、SiH₄、TiH₄などである。また反応によつてこれらの化合物を生成する2種以上の化合物の混合物を用いることもできる。

成分(a)と成分(b)の適当な混合比は(a):(b)モル比で1:1~1:20好ましくは1:2~1:10である。

本発明の方法は、触媒の使用量が、単量体1モルあたりの成分(b)のミリモル数で200~0.1の範

物は、ハロゲン化物、オキシハロゲン化物、アルコキシハロゲン化物、アシコキシド、カルボン酸塩、アセチルアセトナート、オキシアセチルアセトナート、カルボニル錯体およびその誘導体あるいはこれらの組合せであるが、ハロゲン化物、オキシハロゲン化物、アルコキシハロゲン化物が好ましく、ハロゲン化物が特に好ましい。

また反応によってこれらの化合物を生成する2種以上の化合物の混合物も含まれる。これらの化合物は適当な結晶剤例えばPPh₃、C₆H₅Nなどによつて結晶されていてもよい。

このような化合物の例としては、WC₆、WCl₅、WCl₆、WB₆、WP₆、WI₆、MoCl₅、MoCl₄、MoCl₃、ReCl₅、WOCl₄、MoOCl₃、ReOCl₃、ReOBr₃、W(OPh)₆、WCl₂(OPh)₄、Mo(OEt₂H₅)₂Cl₃、Mo(OEt₂H₅)₃、MoO₂(acac)₂、W(COR)₆、W(CO)₆、Mo(CO)₆、Re₂(CO)₁₀、ReOBr₃、PPh₃、WCl₅、PPh₃、W(CO)₅C₆H₅N、W(CO)₅PPh₃、W(CO)₅(CH₃CN)₂などが挙げられる。

成分(b)として適当な化合物は、IA、IB、IIA、IIA、

IVで実現可能であるが、50~0.5の範囲が好ましい。

成分(a)と成分(b)の混合は、単量体を加える前に行なつてもよく、単量体の存在下に両成分を混合してもよい。場合によつては後者の方法がより活性の高い触媒を与えることがある。

本発明の方法を実施するに適した温度は30°C~200°Cであるが、50°C~150°Cの温度で実施するのが好ましい。

本発明の方法は溶剤の存在下、または不揮発下で実施することができる。適当な溶剤の候選は、反応の制御の点から好ましい。適当な溶剤は脂肪族炭化水素、縮環式炭化水素、芳香族炭化水素、脂肪族ハロゲン化炭化水素、芳香族ハロゲン化炭化水素、脂肪族エーテル（環状を含む）、芳香族エーテル、脂肪族および芳香族エスチル類、第三級アミド類、複雑環式第三級アミンおよびこれらの混合物などであるが、他の溶剤でも本発明の触媒を不活性化しないものであれば使用できることは容易に理解さ

れるであろう。

具体例としては、 α -ヘンタン、 α -ヘンタノン、 α -ヘプタン、 α -オクタン、シクロヘキサン、デカサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、テトラリソ、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、 α -クロロナフタリン、トリクロルベンゼン、トリクロロエチレン、バークロルエチレン、ジエチルエーテル、ジ- α -ブチルエーテル、ジアミニルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、オキセパン、アセトニトリル、プロピオニトリル、酢酸エチル、酢酸アミル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヨーメチルモルホリン、ビリジン、キノリンあるいはこれらの混合物などを離げることができる。

単量体の濃度はいかなる濃度でも実施できるが、0.1重量%以上が好ましい。本発明の方法は均一系、不均一系のいずれの形態でも実施可能である。また重合はバッチ式あるいは連続式のいずれでも実施可能である。

ができる。

次に実施例によつて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限りこれら実施例に制約されるものではない。

実施例 1

充分に洗浄し乾燥した50 mlのガラスアンプルを窒素置換したのち、脱水蒸留したクロルベンゼン5 mlと WCl_6 のクロルベンゼン溶液(濃度0.05 mol/l)1 mlを入れ、アンプルを0℃に冷却する。この系に $Al(C_2H_5)_3$ のクロルベンゼン溶液(濃度0.5 mol/l)0.2 ml、ついでN,N-ジメチル-5-ノルボルネノ-2-カルボン酸アミド(II)1.6 gを加えてアンプルを封管し、(II)70℃の恒温槽中でよりさせながら17時間反応させた。反応後、少量のメタノールを加えたのち混合物を2,6-ジターシヤリブチルパラクリゾールを含む石油エーテル中に加え、析出した重合体を少量のメタノールを含む石油エーテル、繰りて石油エーテルで充分洗浄したのち減圧乾燥した。収率71%で淡黄色樹脂状の生成物が得られ、このも

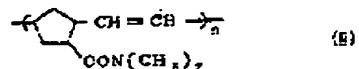
木発明の方法において使用される触媒は、空気中の酸素や湿気に対して比較的不安定であるので、反応は通常、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガス中で行なわれ、また用いる溶剤、单量体などは使用に先立つて脱気、脱水を行なうことが望ましい。

本発明の方法によつて得られた重合体は非溶媒の添加を含む通常の方法によつて、回収することができる。

重合体は既知の酸化防止剤、たとえば2,6-ジ- t -ブチル-4-クレゾール、2,2'-ヒドロキシ-5,5'-ジ- t -ブチル-5,5'-ジメチルジフェニルメタン、ブニエル-8-テフルアミンなどを添加することにより、酸素の作用に対して安定化することができる。

本発明の方法によつて製造される(共)重合体は、ゴム状または樹脂状の固体で、接着剤、成形材料、塗料などに有用なほか、極めて親水性の大なる酸アミド基を分子内に含むため、親水性の要求される用途、例えば凝集剤などに有効に使用すること

のはメタノール、クロロホルム、クロルベンゼン、熱トルエンに溶け、ヘキサン、水には不溶であつた。このものの赤外吸収スペクトルおよびNMRスペクトルから開環結合によつて(I)の構造をもつ重合体が生成していることが示唆された。



実施例 2

WCl_6 溶液の代りに $W(OOCCH_3)_6$ のクロルベンゼン溶液を用いて実施例1の実験をくり返し、收率84%で樹脂状生成物を得た。このものの赤外吸収スペクトルは実施例1で得た重合体のものと実質的に同一であつた。この重合体は約150℃で軟化した。

実施例 3～7

WCl_6 (0.05)ミリモルと第1表に示す各種の化合物(共触媒)を組合せた系により、化合物(II)(1.6 g)のクロルベンゼン中における重合を70℃で17時間行なつた。

実験方法は実施例 1 と同様である。結果を第 1 表に示した。

第 1 表

実施例	共 脲 構		混合体収率 %
	種類	ミリモル	
3	$Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$	0.2 ⁽¹⁾	10
4	$Zn(C_2H_5)_2$	0.2	6
5	$Sn(C_2H_5)_4$	0.1	1
6	$SiB(C_2H_5)_3$	0.2	0.5
7	- NaB	約 1.0	1

(1) Al 原子のミリモル数で表わした。

得られた重合体はいずれも樹脂状であつた。

実施例 8

$NaCl_5$ のクロルベンゼン溶液（濃度 0.05 mol/l）1 mL と $Al(C_2H_5)_3Cl_2$ のクロルベンゼン溶液（濃度 0.4 mol/l）0.5 mL を用いて、実施例 1 と同様な条件下で化合物 (I) (1.6 g) の重合を行なつた。樹脂状の重合体が収率 4 % で得られた。

実施例 9

タノール中に投じ、析出した重合体をメタノールでくり返し洗浄したのち、減圧乾燥した。収率 9 % で白色粉末状の重合体が得られた。このものの赤外吸収スペクトルは開環重合体に特徴的な 965 cm^{-1} の吸収帯を有していた。またこの重合体は 235 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱しても熔融せず、外見上も全く変化は認められなかつた。

実施例 10

WCi_6 溶液の代りに $W(OCH_3)_6$ のクロルベンゼン溶液（濃度 0.1 mol/l）1 mL を用いて実施例 11 の実験をくり返した。

収率 0.2 % で粉末状の重合体が得られた。

実施例 11

実施例 11 と同様にして準備したガラスアンプル中にクロルベンゼン 2 mL と $NaCl_5$ のクロルベンゼン溶液（濃度 0.05 mol/l）2 mL を入れ、口元に冷却し、 $Al(C_2H_5)_3Cl_2$ のクロルベンゼン溶液（濃度 0.4 mol/l）1 mL を加える。次いでこれに化合物 (I) を 1.5 g 含むクロルベンゼン溶液 5 mL を加えてアンプルを封管し、70°C の恒温槽中で 17 時間ふりまぜながら反応させた。化合物 (I) はクロルベンゼンにはほとんど溶けず、反応は懸滴状態で行なつた。反応後、混合物を少量の酢酸と 2,6-ジターシヤリブテルペラクレゾールを含む大量のメタノール中に投じ一夜放置した。不溶部をメタノールで洗浄し、空気流で乾燥したのち酢酸 20 mL で抽出した。酢酸

$Al(C_2H_5)_3Cl_2$ 溶液の代りに $SiH(C_2H_5)_3$ 0.032 mL (0.2 ミリモル) を用いて実施例 8 の実験をくり返した。重合体収率は 2 % であつた。

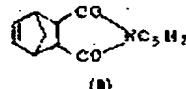
実施例 10

WCi_6 溶液の代りに $BeCl_5$ のクロルベンゼン溶液（濃度 0.05 mol/l）1 mL を用いて実施例 1 の実験をくり返した。

収率 1.5 % で樹脂状の生成物が得られた。

実施例 11

容積 50 mL のガラスアンプルを充分に洗浄、乾燥したのち、これに N-プロピル-5-ノルボルネー-2,3-ジカルボン酸イミド 1.5 g を入れて、窒素置換する。



これにクロルベンゼン 10 mL、 WCi_6 (II) のクロルベンゼン溶液（濃度 0.05 mol/l）2 mL、次いで $Al(C_2H_5)_3Cl_2$ のクロルベンゼン溶液（濃度 0.4 mol/l）0.5 mL を加えてアンプルを封管し、70°C の恒温槽中でふりまぜながら 25 時間反応させた。反応終了後混合物を少量の酢酸と 2,6-ジターシヤリブテルペラクレゾールを含む大量のメタノール中に投じて一夜放置した。不溶部をメタノールで洗浄し、空気流で乾燥したのち酢酸 20 mL で抽出した。酢酸

りまぜながら反応させた。実施例 11 と同様な方法で重合体を回収し、収率 3 % で粉末状の重合体が得られた。重合体の赤外吸収スペクトルは 965 cm^{-1} に吸収帯を有していた。

実施例 12

充分乾燥した 50 mL のガラスアンプルに精製した 5-ノルボルネー-2,3-ジカルボン酸イミド 1.5 g をはかり入れ、脱気乾燥したのち窒素置換する。これに窒素気流下で WCi_6 のクロルベンゼン溶液（濃度 0.05 mol/l）2 mL、クロルベンゼン 6 mL、および $Al(C_2H_5)_3Cl_2$ のクロルベンゼン溶液（濃度 0.4 mol/l）0.5 mL を次々に加えてアンプル封管し、70°C の恒温槽中で 17 時間ふりまぜながら反応させた。化合物 (I) はクロルベンゼンにはほとんど溶けず、反応は懸滴状態で行なつた。反応後、混合物を少量の酢酸と 2,6-ジターシヤリブテルペラクレゾールを含む大量のメタノール中に投じて一夜放置した。不溶部をメタノールで洗浄し、空気流で乾燥したのち酢酸 20 mL で抽出した。酢酸

不溶部を除く、次いでメタノールで洗浄したのち減圧乾燥し、淡褐色樹脂状の重合体を得た。収量 0.122 (g)。このものは通常の合成樹脂にはほとんど不溶であつた。KBr 法で測定した赤外吸収スペクトルは 960 cm^{-1} 附近に吸収を有していた。

実施例 15

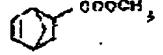
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 溶液の代りに、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot 0.05 \text{ mol}$ (0.4 ml ミリモル) を用いて実施例 14 の実験をくり返した。重合体収率 8%。

実施例 16

$\text{Al}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ のクロルベンゼン溶液 (濃度 0.1 mol/l) 1 ml と $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{Cl}$ のクロルベンゼン溶液 (濃度 0.4 mol/l) 0.5 ml を用い、実施例 14 と同様の条件下で化合物(VI)の重合を行なつた。褐色樹脂状重合体の収率は 7% であつた。

実施例 17

実施例 1 と同様にして準備した 50 ml のガラスアンプル中にクロルベンゼン 10 ml、化合物(VI) 1.6 g、2-メチルオクタノール 1.0 ml、ボン酸メチル (VI) 1.5 ml を窒素気流



(VI)

下で回とう巻きする。この差に WCl_6 のクロルベンゼン溶液 (濃度 0.05 mol/l) 2 ml および $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ のクロルベンゼン溶液 (濃度 0.4 mol/l) 0.5 ml を加えてアンプルを封管し、70°C の恒温槽中でありませながら 20 時間反応させた。反応後混合物を実施例 1 に記載した方法で処理し、淡褐色樹脂状の重合体 2.9 g を得た。収率 89%。

生成物は化合物(VI)の重合体の非溶剤であるメタノールに溶けその 1 R スペクトルがアミド基およびエカルボン酸の $\text{C}=\text{O}$ による吸収をそれぞれ 1625 cm^{-1} および 1735 cm^{-1} に有することから化合物(VI)と化合物(VI)の共重合体が生成したことがわかつた。

実施例 18

化合物(VI)の代りにシクロオクタン 0.9 ml を用いて実施例 12 の実験をくり返し、褐色樹脂状生成物を得た。収量 1.2 g (収率 50%)。重合体はボランシクロオクタンの非溶剤であるメタノール-クロルベンゼン (容積比 10/1) 混合物に溶解した。

特許出願人 日本合成ゴム株式会社

代理人弁理士 大野善夫

発明者

6. 前記以外の発明者

東京都目黒区祐天寺 1-23-12
中村謙一
神奈川県川崎市幸区小向西町 2-18
福原誠二
神奈川県横浜市港北区日吉本町 100
鎌木節夫
東京都世田谷区玉川 4-3-15
小松公榮

手続補正書 (方式)

昭和 49 年 3 月 29 日

特許庁長官 竹原英雄

1. 事件の表示

特願昭 48-09966 号

ノリ

2. 発明の名称

ノルボルネンカルボン酸アミドおよび/またはイミド類の (共) 重合体の製造方法

3. 補正をする者

特許出願人

東京都中央区京橋 1 丁目 1 番地

(417) 日本合成ゴム株式会社

4. 代理人

東京都港区六本木 7 丁目 17-12 507 号室

(6406) 弁理士 大野善夫

5. 補正命令の日付

昭和 49 年 5 月 5 日 (発送)

6. 補正の対象

頃書

特許庁
49.3.29

特許願

昭和48年9月5日

7. 紹正の内容

① 紹正指令第1点に関して

発明者「松本脩一」の住所を正確に記載し、「6. 前記以外の発明者」を「6. 前記以外の発明者」に訂正した別紙訂正添書を提出しました。

② 紹正指令第2点に関して

駆逐および明細書の発明の名称のカタコを削除するよう指令を受けましたが、「(共)重合体」は単なる共重合体ではなく「重合体または共重合体」の意味として普通に使用される用語でありますので(電話連絡にて御了解ずみ)、この点御了承下さるようお願い致します。

8. 添付書類の目録

① 訂正添書

1通

(以上)

6. 前記以外の発明者

東京都自衛区砧天寺1-23-12
ナカムラ リュウイチ
中村 雄一
神奈川県川崎市幸区小向西町2-18
フクダ ハクイ
福原 敦二
神奈川県横浜市港北区日吉本町100
スズキ カズオ
鈴木 和夫
東京越世谷区玉川4-3-15
コマツ ワカイ
小松 公栄

手続補正書(自発)

昭和49年11月30日

特許庁長官 斎藤英雄

1. 事件の表示

特願昭48-99966号

2. 発明の名称

ノルボルネンカルボン酸アミドおよび/または
アミド銀の(共)重合体の製造方法

3. 補正をする者

特許出願人

東京都中央区京橋1丁目1番地

(417) 日本合成ゴム株式会社

4. 代理人

東京都港区六本木7丁目17-12 507号室

(6408) 井澤士 大野善夫

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細を説明の欄

6. 補正の内容

- (1) 第 1 頁下から 2 ~ 1 行
『選別律表』を『同別律表』に訂正する。
- (2) 第 15 頁 4 行
『ベンゼン』を『ベンゼン』に訂正する。
- (3) 第 18 頁下から 4 行
『 WCl_6 (0.05) ミリモル』を『 WCl_6 0.05 ミリモル』に訂正する。
- (4) 第 23 頁 3 行
『有機酸塩』を『有機塩』に訂正する。
- (5) 第 24 頁 9 行
『IR スペクトル』を『エスペクトル』に訂正する。
- (6) 第 24 頁 19 行の次に以下の大括弧内実施例 19 ~ 20 を挿入する。

【実施例 19】

実施例 17 と同様にして、50mL のガラスアンプル中に WCl_6 のトルエン溶液（濃度 0.05mol/L）2mL、5-ノルボルネン-2-エトトリル（化合物Ⅱ）4.8mg、化合物Ⅰ 2.4mg、1,2-ジクロルエタン 10mg を上記の順序で加えた。この混合物に

一を溶液にした。次に $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ の 1.0 mol/L トルエン溶液 0.15 mL を添加したのちアンプルを封管し、50°C の恒温槽中でふりまぜながら 14 時間反応させた。反応後実施例 1 と同様の処理を行なつて重合体を回収した。収量 1.3g (収率 50%)。

得られた重合体は化合物Ⅱのホモポリマーの非溶剤であるメタノールに可溶であり、IR スペクトルは 1625 cm^{-1} のアミド基の $\text{C}=\text{O}$ の特性吸収とともに 1690 cm^{-1} のイミド基の $\text{C}=\text{O}$ の特徴的な吸収を示していた。これらの事実から化合物Ⅰと化合物Ⅱとの共重合体が生成したことが確認された。』

(以上)

特開昭50- 52197 (2)

1 - ヘキセンの 0.5mol/L トルエン
溶液 0.2 mL、続いて $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ の 1.0
mol/L トルエン溶液 0.3 mL を加え、
合してからアンプルを封管し、50°C の恒温槽中
でふりまぜながら 17 時間反応させた。反応後
実施例 1 と同様に処理して重合体を回収した。
収量 1.3 g (収率 31%) で淡かつ色の液状の
重合体が得られた。

得られた重合体は化合物Ⅱのホモポリマーの
非溶剤であるメタノールに可溶であつた。生成
物の IR スペクトルは 1625 cm^{-1} のアミド基の
 $\text{C}=\text{O}$ による強度の他に 2210 cm^{-1} のエトトリル基
の特徴吸収を示し、化合物Ⅰと化合物Ⅱとの共
重合体が生成したことがわかつた。

【実施例 20】

50 mL のガラスアンプル中に化合物Ⅱ 1.0 g
をはかり込み、25°C で 2 時間減圧乾燥したのち
密閉容器に充填した。これに化合物Ⅰを 1.6 g、 WCl_6
の 0.05 mol/L トルエン溶液 1 mL、溶媒の 1,2-ジ
クロルエタン 10 mL を加え、十分にふりまぜて均

特許法第17条の2による補正の指載
昭和48年特許第 99966 号(特開昭
50・52197号 昭和50年5月9日
発行公開特許公報 50-52197号指載)につ
いては特許法第17条の2による補正があったので
下記の通り掲載する。

Int.CP.	認別 記号	序内整理番号
C08G 61/08		2182 4J

- (1)明細書第5頁下から7~6行
「ノルボンカルボン酸アミド」を「ノルボルネ
ンカルボン酸アミド」に訂正する。
- (2)昭和49年1月30日付手続補正書第4頁13
行の次に以下の文(実施例23~28)を挿入
する。
- 〔実施例23〕
- 実施例2と同様にして50%のガラスアン
プル中にWCl₆のトルエン溶液(濃度0.05 mol/l)
2ml、化合物(I)0.5g、5-ノルボルネン-2
-イソアセテート(化合物Ⅲ)2.5
ml、1,2-ジクロロエタン10mlを
上記1-ヘキサンの0.5mol/lトル
エン溶液0.8mlを加え混合した。次いで混合物
にCH₂Cl₂ MgBr の0.1 mol/l エーテル溶液2mlを
加えたのちアンプルを封管し、60°Cの恒温槽中
でふりませながら1~2時間反応させた。反応後
実施例1と同様に処理して重合体を回収した。
収量3.2g(収率73%)で淡かつ色の糊状重合
体を得た。

(2)

手 続 様 正 書 (自免)

昭和55年8月30日

特許庁長官 川 塚 雄 一

1. 事件の表示

特許第48-99966号

2. 請求の名称

ノルボルネンカルボン酸アミドおよび/または
アミド類の(共)重合体の製造方法

3. 補正をする者 特許出願人

東京都中央区銀座3丁目11番24号

(417)日本合成ゴム株式会社

4. 代理人

東京都港区六本木7丁目37-12 507号室

(6408)弁護士 大野 喬夫

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

(1)



得られた重合体の赤外吸収スペクトルには
1735 cm⁻¹におけるエステル基の特性吸収と
ともに、1625 cm⁻¹付近にアミド基の>C=O
による吸収を有していた。

実施例2-2

実施例1-7と同様にして、50%のガラスアン
プル中に固体のTiH₄ 200mgを挿り込み、30
℃で8時間減圧下で乾燥した。アンプルを乾燥
窒素ガスで満たしたのち、化合物(II)0.5g、5
-クロル-2-ノルボルネン(化合物Ⅲ)3.6
g、節鉛エチル10mlおよびWCl₆の0.05 mol/l
トルエン溶液4mlを加えてアンプルを封管し、
70°Cの恒温槽中でふりませながら
1.7時間反応させた。反応後溶液
(III)と同様に処理して0.3gの糊
状重合体を得た。収率7%。得られた重合体
は塩素の赤色反応を示しましたその赤外吸収スペ
クトルは1625 cm⁻¹付近にアミド基の>C=Oに
よる吸収を有していました。

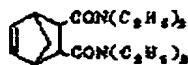
実施例2-3

(3)

(62)

昭 55 12 12 発行

実験例 17 と同様にして、50 ml のガラスア
ンプル中 KWO_4 の 0.05 mol/l ツルエン溶液 4
ml、1.2 - ヴァロルエタン 30 ml、化合物 I
1.5 mm および N,N,N,N - テトラエチル - 5 - ノ
ルボルネン - 2,3 - ジカルボン酸ジアミド (化
合物 II) 0.5 mm および $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
の 0.4 mol/l ツルエン溶液 1 ml
を加え、アンプルを封管して 70 °C
での恒温槽中で本りさせながら 1.5 時間反応さ
せた。反応後実験例 1 と同様に処理して 1.1 g
の樹脂状混合物を得た。收率 62%。得られた混
合物の赤外吸収スペクトルは 1735 cm^{-1} および
 1625 cm^{-1} 附近に、それぞれエステル基および
アミド基の $^{13}\text{C} = \text{O}$ による吸収を示した。J
(以上)



(4)

(68) 2